

# Óxidos de Hierro y Manganeso en Travertinos de Alhama de Almería

/ MARIA ÁNGELES GARCÍA- DEL- CURA (1,2\*), ÁNGEL LA IGLESIA (1,2), SALVADOR ORDÓÑEZ (1,3), MARIA ESTHER SANZ-MONTERO (2,4), DAVID BENAVENTE (1,5)

(1) Laboratorio de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-Universidad de Alicante. Ap. 99. 03080 Alicante (España)

(2) Instituto de Geología Económica. Centro Mixto CSIC-UCM. Facultad de Ciencias Geológicas C/ José Antonio Nováis. 28040 Madrid (España)

(3) Universidad Internacional Menéndez Pelayo. C/ Isaac Peral 23. 28040 Madrid (España)

(4) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas UCM. 28040 - Madrid (España)

(5) Departamento de Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias. Universidad de Alicante. 03080 - Alicante (España)

## INTRODUCCIÓN.

En la cuenca del Río Andarax (Almería), dentro de la Zona Bética, se encuentra un conjunto de sistemas travertínicos (García-del-Cura et al. 2008) que constituyen un importante litotecto de rocas ornamentales: travertinos coloreados, entre los que cabe citar el comercializado como *Travertino Rojo Alhama*. Estos travertinos se generaron probablemente por precipitación a partir de aguas termales, relacionada con el campo geotermal de Alhama de Almería (Sánchez-Martos, 2001), cuya surgencia principal, utilizada históricamente en dichos baños, se modificó geográficamente en el terremoto de 1522. Dicho acuífero carbonatado aún conserva rasgos hidrotermales y sus aguas presentan conductividades menores de 750  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , siendo el ion mayoritario el  $\text{HCO}_3^-$  con concentraciones del orden de 400  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Sánchez-Martos 2001).

En el presente trabajo se estudian los niveles mineralizados que aparecen en la parte superior de la cantera de Cristóbal Flores situada en las proximidades del pueblo de Alhama de Almería. Es la cantera más próxima a los baños termales, y por ende a la falla con ellos relacionada.

También aparecen mineralizaciones en algunos de los bloques que forman parte de los depósitos coluviales de la cantera de Juan Sancho, cuyos materiales se utilizaron para la pavimentación del aeropuerto de Barcelona (García-del-Cura et al. 2008 op. cit.).

El objetivo de este trabajo es caracterizar dicha mineralización y establecer su relación con los procesos generadores de los travertinos a los que están asociados.

## MATERIALES Y METODOS.

El material encajante son calizas travertínicas, con predominio de estructura criptobandeada y niveles con estructuras pisolíticas edáficas y otros niveles con estructuras tobáceas con rellenos geopetales. Su porosidad varía mucho en los diferentes niveles, presentando, junto con porosidad fenestral característica de este tipo de rocas, porosidad de hueco. Presentan también una tipología variada de porosidad primaria en función de las texturas presentes localmente, siendo cuantitativamente la más importante la porosidad intercrystalina.

Su componente mineralógico fundamental es calcita con abundantes texturas interpretables como actividad de cianobacterias. Frecuentemente presentan estructuras brechoideas, tanto a la meso como a la microescala, así como otras texturas y estructuras relacionables con procesos de karstificación.

El estudio que aquí se presenta son los primeros datos obtenidos mediante difracción de rayos X (difractómetro Bruker D8 Advance provisto de un detector Sol X), así como diferentes técnicas microscópicas: Microscopía óptica de polarización, y microscopía electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados (alto y bajo vacío) y electrones secundarios (Microscopio Hitachi S 300 N de presión variable con análisis EDS acoplado).

## RESULTADOS Y DISCUSION.

En los materiales estudiados las concentraciones de óxidos aparecen en zonas concretas de los depósitos, y no constituyendo niveles diferenciados homogéneamente distribuidos en la masa travertínica bandeada como ocurre en los travertinos de Albox

(García del Cura et al. 2007), si bien la composición mineralógica es muy similar: hematites ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita [ $(\alpha\text{-Fe}^{3+}(\text{OH})_3$ ], hausmannita ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$ ) y en menor cantidad pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ) y barita y celestina (estas últimas en concentraciones similares al nivel de detección por difracción de rayos X). En las zonas mineralizadas también aparece cuarzo que puede llegar a representar el 10% del conjunto de minerales presentes. Los óxidos metálicos aparecen recubriendo filamentos (Fig. 1) y rellenando grietas y poros (Fig. 2). Por tanto la acción biológica no sólo ha dejado su impronta textural en el carbonato, sino que, ocasionalmente también la ha dejado en los minerales de hierro y manganeso.

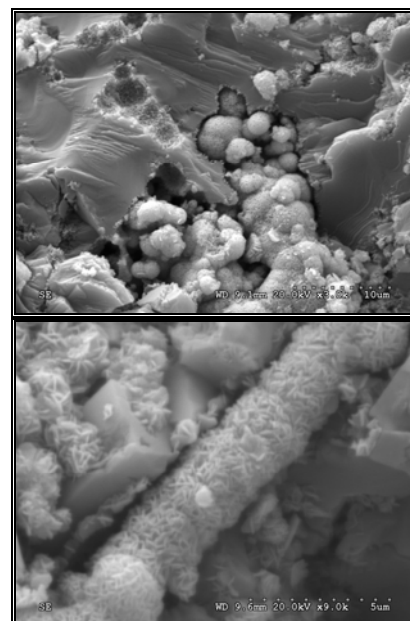


fig 1. Fotografía de MEB (electrones secundarios) de masas esferulíticas de óxidos de hierro con posible relación con filamentos.

El hierro y el manganeso aparecen asociados, tal como se pudo comprobar con el MEB y los análisis mediante EDS,

**palabras clave:** travertino, hausmannita, óxidos de manganeso, España.

**key words:** travertine, hausmannite, Mn oxides, Spain.

resumen SEM/SEA 2008

\* corresponding author: [angeegcura@ua.es](mailto:angeegcura@ua.es)

contrariamente a lo observado en algunas calizas tobáceas (Arenas et al. 2000), posiblemente generadas en aguas mas frías. La barita, y ocasionalmente la celestina aparecen como agregados fibrorradiados rellenando poros en las masas, más o menos botrioidales de óxidos (Fig. 2A). Los óxidos de manganeso presentan bario asociado. Ocasionalmente se observa algún cristal de óxidos de hierro y titanio idiomorfo.

En general el Mn aparece más concentrado en fases cementantes rellenando poros (Fig. 2B).

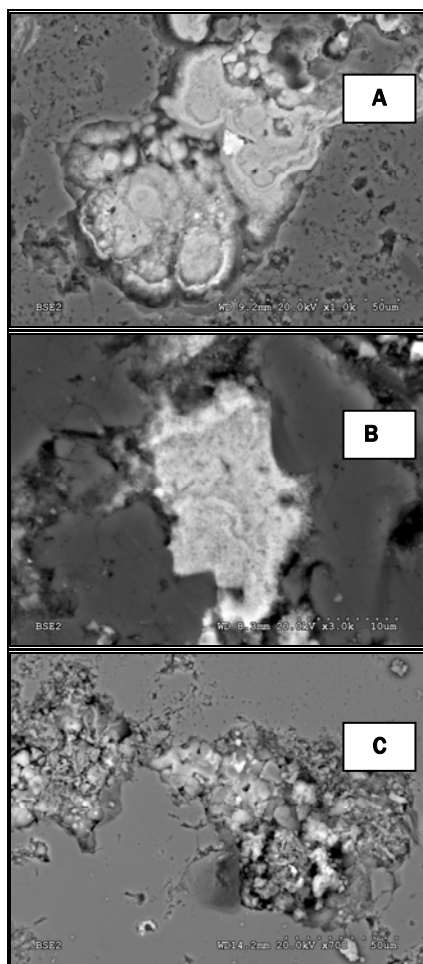


fig. 2. Fotomicrografías de MEB en modo de electrones retrodispersados de óxidos de manganeso y de hierro rellenando poros. En A y en C pueden observarse cristales de barita (blancos). El mineral blanco de A es un agregado fibrorradiado de barita-celestina.

El Mn es soluble entre pH 5 - 7 en aguas dulces. Los diagramas Eh-pH explican la separación del Mn (Fig. 3) del Fe, la precipitación de los óxidos de Mn suele implicar una oxidación de  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{4+}$ , lo que hace más probable la existencia de procesos de reducción postsingénicos.

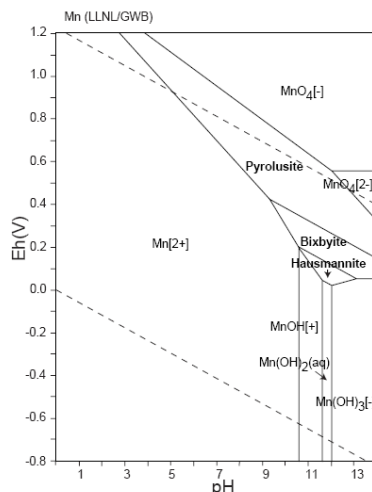


fig. 3. Diagrama Eh-pH para óxidos de Mn a 25° (tomado de Maynard 2005).

Por otra parte la precipitación de óxidos de manganeso es favorecida por la existencia de una superficie preexistente de óxido de manganeso o en su caso de óxidos de hierro (Maynard, 2005). Igualmente la presencia de hematites podría explicarse mas plausiblemente por reducción de la goethita que por coprecipitación de ambos a pH superiores a 8, y condiciones de Eh que difieren para ambos grupos de minerales según estudios realizados, correspondientes a temperaturas de 25° C. Los datos isotópicos de los carbonatos cuyo análisis está actualmente en curso previsiblemente suministrarán argumentos al respecto.

### CONCLUSIONES.

Las concentraciones de manganeso y hierro de los travertinos de Alhama de Almería pueden explicarse en función de los diagramas de equilibrio de los óxidos de hierro y manganeso y la composición las aguas generadoras (posiblemente aguas termales de temperatura no muy alta). La existencia de materia orgánica en asociación con la génesis de travertinos contribuye a crear unas condiciones reductoras favorables para dicha precipitación.

Los procesos de reducción afectarían también a los minerales de hierro y así la goethita pasaría a hematites.

Los procesos de reducción ligados con la actividad orgánica no tienen porque ser sencillos, como han demostrado experimentalmente Duckworth & Sposito (2007), en cuyo trabajo han analizado el comportamiento de un

sideróforo (transportador biogénico de hierro): la desferrioxamina B con óxidos de manganeso producidos por un organismo (*Pseudomonas putida*) y óxidos sintéticos.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido subvencionado por el MEC: Proyecto "Travertinos del SE español utilizables como piedra de construcción en obra nueva y restauración arquitectónica" CGL2006-05027/BTE.

### REFERENCIAS.

- Arenas, C., Gutiérrez, Osácar, C., Sancho, C. (2000): Sedimentology and geochemistry of fluvio lacustrine tufa deposits controlled by evaporite solution subsidence in the Central Ebro depression, NE Spain. *Sedimentology*, **47**, 883- 909.
- Duckworth, O.W. & Sposito, G. (2005): Siderophore-promote dissolution of synthetic and biogenic layer type Mn-oxides. *Chem. & Geol.*, **242**, 497-508.
- García del Cura, M.A., La Iglesia, A., Benavente, D., Bernabéu, A., González Martín, J. A. (2007): Mineralogía de los travertinos pleistocenos de Albox (Almería), importante recurso de materia prima de rocas ornamentales. XXVII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía. Jaén 11-14 septiembre 2007. *Macla*, **7**, 89.
- García-del-Cura, M.A., Sanz Montero, M.E., Benavente D., Martínez-Martínez J., Bernabéu A., Cueto, N. (2008): Sistemas travertínicos de Alhama de Almería: características petrográficas y petrofísicas. *Geotemas* (en prensa).
- Maynard, J.B. (2005): Manganiferous sediments, rocks and ores. In "Sediments, Diagenesis and sedimentary rocks". F.T. Mackenzie ed. Elsevier. Amsterdam, 289- 308.
- Sánchez-Martos, F. (2001): Las aguas subterráneas en el Bajo Andarax (Almería). *Monografías Ciencia y Tecnología* **12**. Universidad de Almería. 278 p.